

Docket No.: 43888-301

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
<b>Yasuo TAKEBE, et al.</b>	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: April 08, 2004	:	Examiner:
	:	
For: FUEL CELL	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

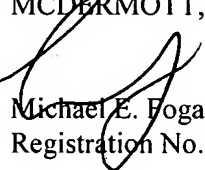
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. JP2003-108150, filed April 11, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:mcw  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: April 8, 2004**

43888-301

Y. TAKEBE et al

April 8, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 1 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 0 8 1 5 0  
Application Number:

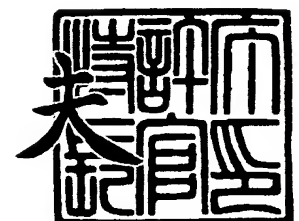
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 0 8 1 5 0 ]

出      願      人                      松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 1 9 2

**【書類名】** 特許願

**【整理番号】** 2033750021

**【あて先】** 特許庁長官殿

**【国際特許分類】** H01M 8/00

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

**【氏名】** 武部 安男

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

**【氏名】** 内田 誠

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

**【氏名】** 羽藤 一仁

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000005821

**【氏名又は名称】** 松下電器産業株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100072431

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 石井 和郎

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100117972

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 河崎 眞一

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 066936**【納付金額】** 21,000円

**【その他】** 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業（家庭用固体高分子形燃料電池の高耐久化研究開発）」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）

**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0114078**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用空気浄化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池に供給される空気の流路に設置される空気浄化装置であって、少なくとも空気中の汚染物を酸化する第 1 の汚染物除去手段と、汚染物を吸着除去する第 2 の汚染物除去手段とを有する燃料電池用空気浄化装置。

【請求項 2】 第 1 の汚染物除去手段が、触媒存在下で空気中の酸素によって汚染物を酸化する能力を有し、前記触媒が、有機物、窒素酸化物、硫黄酸化物、アンモニア、硫化水素、および一酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも 1 つに対して酸化活性を有する請求項 1 記載の燃料電池用空気浄化装置。

【請求項 3】 第 2 の汚染物除去手段が、過マンガン酸塩、アルカリ塩、アルカリ性水酸化物、およびアルカリ性酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを担持した多孔質体によって汚染物を吸着除去する請求項 1 記載の燃料電池用空気浄化装置。

【請求項 4】 窒素酸化物、硫黄酸化物、および硫化水素に対して酸化活性を有する触媒を備えた第 1 の汚染物除去手段と、過マンガン酸塩を担持した多孔質体を備える第 2 の汚染物除去手段とを有する燃料電池用空気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、大気中の汚染物を含む空気を反応ガスとして使用する燃料電池用の空気浄化装置に関し、特に、その汚染物を除去して燃料電池を長期に亘り高い出力電圧に維持するための空気浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、燃料極に供給された燃料ガスと、酸化剤極に供給された酸素含有ガスを反応させて発電を行う。燃料ガスは、水素ボンベから供給される水素や都市ガスを改質して水素を多く含むものとした改質ガスが用いられる。一方、酸素含有ガスは、一般には空気をコンプレッサーやブロアーで供給する。

## 【0003】

燃料電池の電極は、固体高分子型燃料電池やリン酸型燃料電池等の低温型燃料電池においては、導電性のカーボンの表面に白金等の貴金属触媒が担持されたものが一般的である。燃料電池に供給される空気中には、微量の窒素酸化物 ( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_x$ )、硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ )、アンモニア、硫化水素、有機溶剤蒸気やタールなどの有機物、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) などの大気汚染成分が含まれている。これらの汚染物は、燃料電池の白金触媒に対しても有害である。燃料電池の空気供給系で吸入した汚染空気を酸化剤極に直接供給すると、白金触媒が被毒して白金触媒の活性が徐々に低下し、発電電圧の低下を招く。

このため、燃料電池に供給する空気は、活性炭等のフィルターを通して汚染物を低減することが試みられている。また、三元触媒槽を用いて汚染物を低減することが提案されている（特許文献1参照）。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開平9-180744号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

活性炭や三元触媒をフィルターとして用いる場合、汚染物に対する吸着能力が低い場合、汚染物に対して十分な除去能力を発揮するためには、ガスの空間速度を十分に遅くする必要がある。すなわち多量の活性炭や三元触媒が必要になり、フィルターの圧力損失が大きくなってコンプレッサーやブロアーの消費電力が大きくなる。また、タール等の固形または油状成分がフィルターに付着して、すぐにフィルターが詰まって交換しなければならないという問題を生じる。このように白金触媒を被毒するすべての汚染物に対して十分な除去能力を有する吸着材は無いのが現状である。

## 【0006】

本発明は、上記の課題を解決するもので、燃料電池の発電電圧の低下を招くほとんどの汚染物を効率良く除去して、高い発電電圧を長期間に亘って維持できる燃料電池用空気浄化装置を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の燃料電池用空気浄化装置は、燃料電池に供給される空気流路に設置される空気浄化装置であり、少なくとも空気中の汚染物を酸化する第1の汚染物除去手段と、汚染物を吸着除去する第2の汚染物除去手段とを有することを特徴とする。

本発明の燃料電池用空気浄化装置においては、第1の汚染物除去手段が、触媒を用いて空気中の酸素によって汚染物を酸化する能力を有し、前記触媒は有機物、窒素酸化物、硫黄酸化物、アンモニア、硫化水素、一酸化炭素の少なくとも1つ対して酸化活性を有することが好ましい。

本発明の燃料電池用空気浄化装置においては、第2の汚染物除去手段が、過マンガン酸塩、アルカリ塩、アルカリ性水酸化物、およびアルカリ性酸化物の少なくとも1つを担持した多孔質体によって汚染物を吸着除去することが好ましい。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

燃料電池は、電解質膜とその両側に配置した電極で構成される。この燃料電池用電極は、反応ガスを供給するガス拡散層と実際に化学反応を起こす触媒層から構成される。触媒層は、カーボンに貴金属触媒を担持したものが用いられる。

燃料電池は、燃料極に供給された燃料ガスと、酸化剤極に供給された酸素含有ガスを反応させて発電を行う。このうち酸素含有ガスは、一般には空気をコンプレッサーやブロアーで供給される。ところが、空気には触媒層の貴金属触媒を被毒する汚染物が微量に含まれている。

## 【0009】

汚染物としては、窒素酸化物( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_x$ )、硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )、アンモニア、硫化水素、有機溶剤蒸気やタールなどの有機物、一酸化炭素( $\text{CO}$ )など様々なものがある。窒素酸化物や硫黄酸化物は、自然界にももともと存在し、自動車や工場の排ガスにも含まれる。アンモニアや硫化水素は、浄化槽や汚泥から発生する。有機溶剤は、塗装や建材などから発生し、タールや $\text{CO}$ やその他の有機物は、自動車や工場の排ガスに含まれる。また、火山の噴出物にも硫黄酸化

物や硫化水素、COが含まれる。

これらの汚染物は、燃料電池の運転中に徐々に触媒表面に蓄積し、発電電圧を劣化させる。そこで、これらの汚染物を除去した空気を燃料電池に供給することが必要となる。固体高分子型燃料電池やリン酸型燃料電池等の低温型燃料電池においては、これらの汚染物を ppb オーダーまで低減しておくことが望ましい。これらの様々な汚染物を一度に効率よく除去することは難しい。特に、NOは化学的な活性が低いため、通常の吸着材では除去することが難しい。

#### 【0010】

本発明の空気浄化装置は、空気中の汚染物を酸化する第1の汚染物除去手段と汚染物を吸着除去する第2の汚染物除去手段を備える。

図1は、本発明による代表的な空気浄化装置のブロック図である。

大気中の空気をブロアー1が吸引して燃料電池5の酸化剤極へ供給する。空気の流路には、順に第1の汚染物除去手段2、空冷管3、および第2の汚染物除去手段4が備えられている。第1の汚染物除去手段2は、ヒーターを備え、触媒を200～500℃に加熱するのが好ましい。空冷管3は、第1の汚染物除去手段2で加熱された空気を冷却する。

#### 【0011】

第1の汚染物除去手段は、触媒を用いて空気中の酸素によって汚染物を酸化するものである。ここに用いる触媒としては、有機物、窒素酸化物、硫黄酸化物、アンモニア、硫化水素、一酸化炭素等に対して酸化活性を有するパラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム等の貴金属が有効である。これら貴金属をアルミナやジルコニア等の多孔質担体や金属表面に担持させることにより、貴金属を有効に利用できる。このようにして多孔質担体や金属に担持された貴金属からなる触媒をペレットまたはハニカム状に整形して容器に充填し、この中に空気を通過させることにより、空気中の汚染物のうち酸化数の低いものを高酸化数状態にすることができる。例えば、NOやアンモニアをNO<sub>2</sub>に、SOや硫化水素をSO<sub>2</sub>に、有機物やCOをCO<sub>2</sub>にそれぞれ酸化させる。

この第1の汚染物除去手段によって、汚染物の種類を大幅に減らすことができ、NO等の吸着除去しにくい汚染物を無くすることができる。



これらの触媒は200～500℃に加熱しておくことで十分な酸化能を発揮する。汚染物の濃度が低い場合や触媒量に対して通過させる空気量が少ない場合には、常温でもよい。

#### 【0012】

第2の汚染物除去手段は、第1の汚染物除去手段によって酸化されて生成した、または第1の汚染物除去手段を通過した、高酸化数の汚染物を吸着除去するものである。過マンガン酸塩、アルカリ塩、アルカリ性水酸化物、およびアルカリ性酸化物からなる群より選択される少なくとも1つを多孔質体に添加したものからなる。

多孔質体としては、活性炭、アルミナ、ゼオライト、ジルコニア、シリカ等が有効である。過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリ、過マンガン酸ナトリウムがある。アルカリ塩としては、 $K_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、 $CaCO_3$ がある。アルカリ性水酸化物としては、 $KOH$ 、 $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ がある。アルカリ性酸化物としては、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ がある。

これらのうちのどの組み合わせでも様々な汚染物に対して有効であるが、特に、窒素酸化物の除去の場合には、アルミナに過マンガン酸カリを添加したものが有効である。硫黄酸化物に対しては、前記のアルミナに過マンガン酸カリを添加したもの、またはゼオライトにアルカリ性水酸化物を添加したものが有効である。

#### 【0013】

本発明の空気浄化装置を稼働させる場合、被浄化空気の空間速度(SV)は1万～10万 $h^{-1}$ が望ましい。SVは大きいほど吸着装置を小型にできるが、吸着材の吸着性能が悪いと、SVを小さくしないと浄化しきれない。燃料電池においては、多量の空気を浄化する必要があり、SVが小さいと装置が大型になるばかりでなく、圧損も大きくなるため、ブロアーの電力消費が大きくなる。燃料電池を用いた発電装置では、ブロアーの消費電力の増大は発電効率の低下を招く。本発明は、酸化触媒を備える第1の汚染物除去手段と、高酸化数の汚染物を吸着除去する第2の汚染物除去手段とを有する構成により、1万～10万 $h^{-1}$ 程度の高

いSVの条件下でも有効に空気を浄化することができる。

#### 【0014】

##### 【実施例】

以下に、本発明の実施例を具体的に説明する。

##### 《実施例1》

第1の汚染物除去手段として、パラジウムをアルミナに担持したものをペレット状に成型したもの（田中貴金属工業（株）製KD301）200mlをステンレス鋼製の円筒形の容器に入れ、周囲にヒーターを取り付け、350℃に加熱するようにした。この円筒形の容器の上部および下部に空気の入口管および出口管をそれぞれ接続した。

第2の汚染物除去手段として、過マンガン酸カリをアルミナに添加してペレット状に成型したものと活性炭のペレットとの混合物（ニッタ（株）製CPブレンドセレクト）600mlをステンレス鋼製の円筒形の容器に入れ、この円筒形の容器の上部および下部に空気の入口管および出口管をそれぞれ接続した。

#### 【0015】

第1の汚染物除去手段から出た空気を空冷管にて常温付近まで冷やし、第2の汚染物除去手段に入れることで空気浄化装置とした。この空気浄化装置にブローア-にて空気を1時間あたり6000L供給し、浄化を行った。

空気浄化装置に入れる前の空気には、汚染物として $\text{NO}_x$ が50ppb、 $\text{SO}_x$ が10ppb、COが1ppm含まれていた。これを本発明の空気浄化装置にて浄化を行ったところ、汚染物はすべて1ppb以下（検出下限以下）に低減できた。なお、第1の汚染物除去手段でのSVは約3万 $\text{h}^{-1}$ 、第1の汚染物除去手段でのSVは約1万 $\text{h}^{-1}$ であった。

#### 【0016】

また、燃料電池を設置している周囲で汚染物が発生したことを想定し、空気に汚染物としてアンモニア1ppm、硫化水素1ppm、有機物としてトルエン1ppmを混入させ、本発明の空気浄化装置にて浄化を行った。その結果、汚染物はすべて1ppb以下（検出下限以下）に低減できた。

第1の汚染物除去手段をヒーターで加熱せずに室温で運転した場合には、トル

エンの除去能力がやや低下し、出口側で約 5 p p b 検出された。混入させるトルエンの濃度を 0.1 p p m まで下げると、出口側でトルエンは検出されなかった。

#### 【0017】

次に、本発明の空気浄化装置にて浄化を行った空気を燃料電池に供給した。燃料電池は、12 cm 角の電解質膜電極接合体 (M E A) (ジャパンゴアテックス (株) 製 P R I M E A) を、黒鉛板にガス流路を切削して形成したセパレータ板で挟み、これを 80 セル積層して燃料電池スタックを構成したものをを用いた。

スタックの温度は 70℃ に設定し、活物質として燃料極側には水素ガスを露点 70℃ に加湿し、電流密度 200 m A / c m<sup>2</sup> の時に利用率 80% となる量を供給した。酸化剤極側には本発明の空気浄化装置にて浄化を行った空気を露点 70℃ に加湿して供給した。空気の供給量は 6000 L / h とした。これは電流密度 200 m A / c m<sup>2</sup> の時に利用率 40% となる量である。この状態で電流密度 200 m A / c m<sup>2</sup> で発電を行った。

#### 【0018】

図 2 に本実施例の発電電圧の経時変化を示す。図 2 には比較例として空気浄化装置を用いなかった場合の発電電圧の経時変化も併せて示す。本実施例は、比較例と比べて高い発電電圧を維持できることがわかる。

空気に汚染物としてアンモニア 1 p p m、硫化水素 1 p p m、有機物としてトルエン 1 p p m を混入させた場合も、同様に高い発電電圧が維持できた。

#### 【0019】

本実施例では、第 1 の汚染物除去手段として、パラジウムをアルミナに担持したものをペレット状に成型したものをを用いたが、パラジウムの代わりに白金を担持したもの (田中貴金属工業 (株) 製 K T 301) を用いても同様の結果が得られた。また、パラジウムの代わりにルテニウムやロジウムを担持したもの (田中貴金属工業 (株) 製特注品) をを用いた場合には、トルエンの除去能力がやや低下し、出口側で約 10 p p b 検出されたが、それ以外は同様の結果が得られた。

#### 【0020】

##### 《比較例 1》

実施例 1 と同様に燃料電池スタックを構成し、空気浄化装置を用いずに実施例 1 と同様の条件で発電を行った。図 2 に比較例の発電電圧の経時変化を示す。発電電圧は、実施例 1 と比べて低く、時間と共に低下した。

#### 【0021】

##### 《比較例 2》

汚染物除去手段として、実施例 1 の第 2 の汚染物除去手段のみを用いて、実施例 1 と同様の条件で発電を行った。空気浄化装置に入れる前の空気には、汚染物として  $\text{NO}_x$  が 50 ppb、 $\text{SO}_x$  が 10 ppb、CO が 1 ppm 含まれていた。汚染物除去手段の出口では  $\text{NO}_x$  が 40 ppb、 $\text{SO}_x$  が 5 ppb 含まれていた。図 2 に示すように、発電電圧は、実施例 1 と比べて低く、時間と共に低下した。

#### 【0022】

##### 《実施例 2》

第 1 の汚染物除去手段として、パラジウムを Fe-Cr-Al 合金からなるハニカム状の担体に担持したもの（田中貴金属工業（株）製 MH80A、体積 277 ml）をステンレス鋼製の円筒形の容器に入れ、周囲にヒーターを取り付けて 200℃ に加熱した。この円筒形の容器の上部および下部に空気の入口管および出口管をそれぞれ接続した。

第 2 の汚染物除去手段として、水酸化カルシウム、炭酸カリウム、硫酸カルシウム、および活性炭を混合してハニカム状に成型したもの（（株）長峰製作所製 NC ハニカム、体積 600 ml）をステンレス鋼製の角型容器に入れ、この容器の上部および下部に空気の入口管および出口管をそれぞれ接続した。

第 1 の汚染物除去手段から出た空気を空冷管にて常温付近まで冷やし、第 2 の汚染物除去手段に入れることで空気浄化装置とした。この空気浄化装置に実施例 1 と同様にブローア-にて空気を供給し、浄化を行ったところ、空気中の汚染物として  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、および CO がすべて 1 ppb 以下（検出下限以下）に低減できた。

#### 【0023】

##### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、空気中の汚染物を効率よく除去でき、燃料電池

に空気を供給する場合に空気中の汚染物による発電電圧の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例における空気浄化装置を示すブロック図である。

【図 2】

本発明の実施例および比較例の燃料電池の発電電圧の経時変化を示す図である

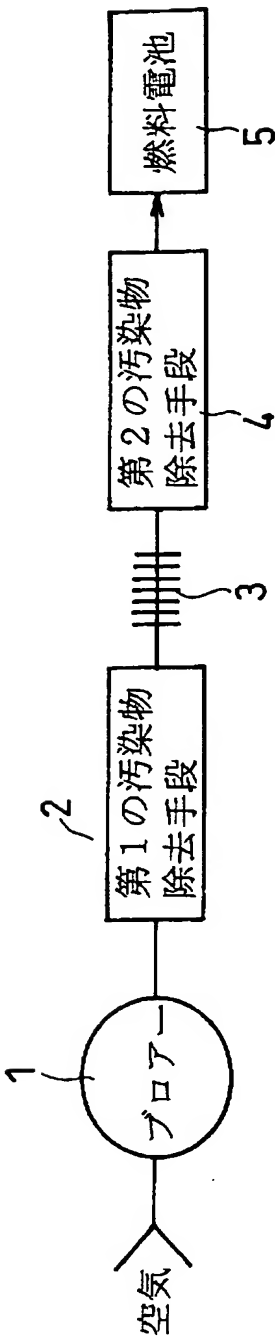
。

【符号の説明】

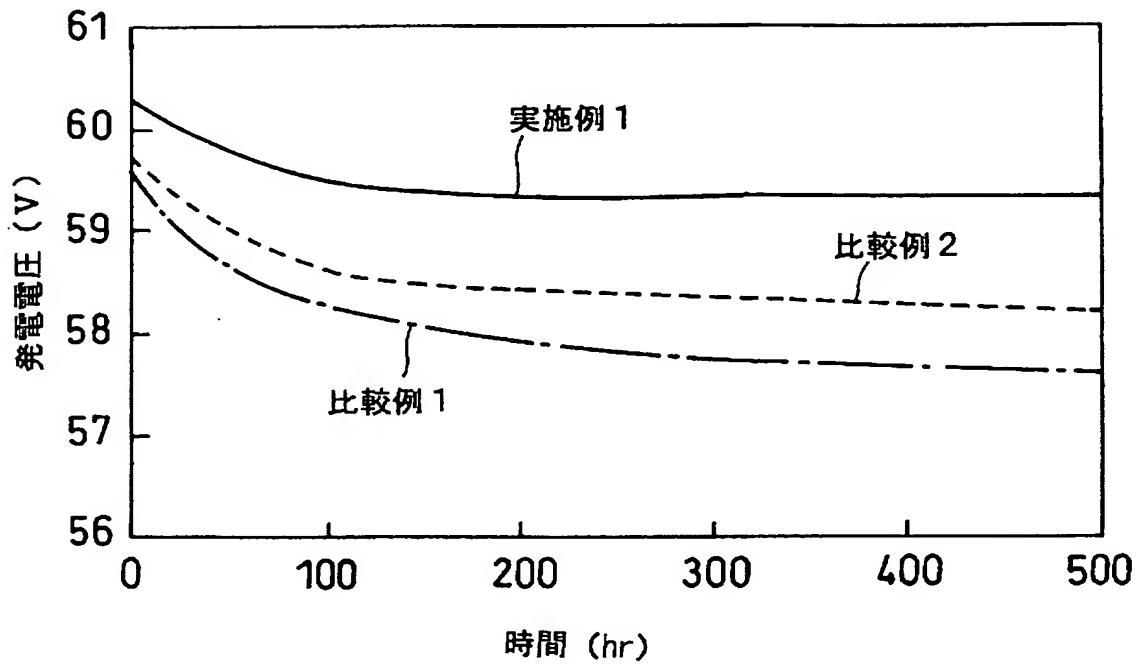
- 1 ブロアー
- 2 第 1 の汚染物除去手段
- 3 空冷管
- 4 第 2 の汚染物除去手段
- 5 燃料電池

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 空気中に含まれる $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 等の汚染物によって燃料電池の発電電圧が低下するため、空気中の汚染物を効率良く除去する燃料電池用空気浄化装置が求められていた。

【解決手段】 第1の汚染物除去手段としてパラジウムをアルミナに担持したものをペレット状に成型したもの、および第2の汚染物除去手段として過マンガン酸カリをアルミナに添加してペレット状に成型したものと活性炭のペレットの混合物に空気を供給して浄化する。

【選択図】 図1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-108150
受付番号	50300605604
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成15年 4月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月11日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 0 8 1 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社